

Photopolymerizable compositions

Publication number: JP50158680 (A)

Publication date: 1975-12-22

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:






- **International:** C08F2/00; C08F2/46; C08F2/48; C08F2/50; C08G18/10; C08G18/83; C08G59/68; C08G85/00; G03F7/029; C08F2/00; C08F2/46; C08G18/00; C08G59/00; C08G85/00; G03F7/029; (IPC1-7): B05D7/00; C08F2/00; C08G85/00

- **European:** C08F2/50; C08G18/83; C08G59/68; G03F7/029; C08G18/10

Application number: JP19750055372 19750507

Priority number(s): CA19750224450 19750411; US19740467899 19740508; US19750564421 19750402

Also published as:

 US4394403 (A)
 SE7504888 (A)
 GB1491539 (A)
 GB1491540 (A)
 FR2270269 (A1)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 50158680 (A)

Abstract of corresponding document: **US 4394403 (A)**

Photopolymerizable compositions which comprise cationically polymerizable organic material and photosensitive aromatic iodonium salt of a halogen-containing complex ion are described as are coated substrates and methods for bonding materials together using such compositions.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide



優先権証明書補充

優先権	第一回の国名	第一回の出願日	出願番号
主 張	アメリカ合衆国	1974年5月8日	第467,899号
	アメリカ合衆国	1975年4月2日	第19年 月 日第 号

(Y2,000)

特 許

(1) 後記号なし
(特許法第38条ただし書
の規定による特許出願)

特許庁長官 殿

昭和50年 5 月 2 日

1. 発明の名称

光重合性組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

所 在 所 アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール、
メープルウッド、ハドソン ロード 2501 番
氏 名 ジョージ、ヘンリー、スミス (ほか 名)

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール、
メープルウッド、ハドソン ロード 2501 番
名 称 ミネソタ、マイニング、アンド、
マニファクチュアリング、コンパニー
(代表者) カロス、ウィリアム、ルイス
国 籍 アメリカ合衆国 (ほか 名)

5. 代理人

所 在 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電 話 (211) 3651 (代 表)
氏 名 (6669) 弁護士 浅 村 皓 (ほか 3 名)

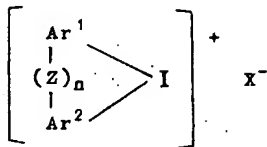
明 細 書

1. 発明の名称

光重合性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 開始剤が式



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は 4 乃至 20 個の炭素原子をもつ芳香族基であつてフェニル、チエニル、フラニル、及びピラゾリル基から成る群から選ばれ;

Z は酸素原子; 硫黄原子; $\text{S} = \text{O}$; $\text{C} = \text{O}$;

$\text{O} = \text{S} = \text{O}$; R が ~~水素~~、低級アルキルまたはア

シルである $\text{R}-\text{N}$; 炭素-炭素結合; あるいは R_1

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-158680

④3 公開日 昭50.(1975) 12.22

②特願昭 50-55372

②2 出願日 昭50.(1975) 5.7

審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号 6537 45

7188 45 6537 45

7342 45

7342 45

⑤2 日本分類

26(1)A1
26(2)B0
26(3)A221
26(4)A0
26(5)A2

⑤1 Int.Cl²

C08F 2/00
C08G 85/00H
B05D 7/00

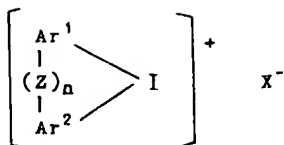
と R_2 が ~~水素~~、1 乃至 4 個の炭素原子をもつ
アルキル基、及び、2 乃至 4 個の炭素原子をもつ
アルケニル基から成る群から選ばれる $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$;

から成る群から選ばれ; R がゼロまたは 1 であり;
 X^- がテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロ
ホスフェート、ヘキサフルオロアーセネート、ヘ
キサクロロアンチモネート及びヘキサフルオロ
アンチモネートから成る群から選ばれるハロゲン含
有錯体 (Complex) アニオンである) の芳香族ヨ
ードニウム錯塩光開始剤であることを特徴とする、
カチオン重合性である有機物質と光開始剤とから
成る光重合性組成物。

(2) 基体に対して重合可能組成物の薄層を付与し
それを化学線照射かあるいは電子線照射に露出し;
該組成物が

(a) カチオン重合性である有機物質、及び

(b) 式



(式中、 Ar^1 と Ar^2 が 4 乃至 20 個の炭素原子をもつ芳香族基であつてかつフェニル、チエニル、フラニル、及びピラゾリル基から成る群から選ばれ； Z が酸素原子；硫黄原子；

$\text{S}=\text{O}$ ； $\text{C}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； R がハロゲン、低

級アルキルまたはアシルである $\text{R}-\text{N}$ ；炭素

-炭素結合；あるいは R_1 と R_2 がハロゲン、1 乃至 4 個の炭素原子をもつアルキル基、及び 2 乃至 4 個の炭素原子をもつアルケニル基

から成る群から選ばれる $\text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2$ ；から成る

群から選ばれ； n がゼロまたは 1 であり； X^-

キシ組成物が開示されている。この型の組成物は完全な重合をもたらすには高強度光源に対し比較的長時間の露出を必要とする。

米国特許第 3,205,157 号及び 3,708,296 号に於ては、アリールジアゾニウム塩及びハロゲン含有錯アニオンのアリールジアゾニウム塩をそれぞれ含有する光鋭感性エポキシ組成物が開示されている。このような組成物は、熱的安定性に乏しい故に、それらのスペクトルの応答がスペクトルの紫外領域に限定されているが故に、並びに光重合中に望素が発生してこの組成物の厚い被覆の中にビルホール及び泡をひきおこすが故に、有用性が限定されている。

これらの既知のアリールジアゾニウム塩を例えば米国特許第 3,835,003 号に記載のようにオキセタンあるいはオキセタンとエポキシ樹脂との混合物の重合をおこさせるのに使用するときには、同じ種類の問題に遭遇する。いくつかの特許ではジアゾニウム塩とエポキシサイドの混合物を安定化させるための各種の技法を記載しているが、この

がテトラフルオロボレート、ヘキフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアーセネート、ヘキサクロロ-アンチモネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから成る群から選ばれるハロゲン含有錯体アニオンである)の芳香族ヨードニウム錯塩光開始剤

を含むこと特徴とする、ことから成る硬化被覆を得る方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものである。さらに具体的には、本発明は有機のカチオン重合性物質と光開始剤としての芳香族ヨードニウム錯塩とを含みかつ化学線輻射または電子線照射への露出によつて硬化し得る組成物に関するものである。

エポキシ樹脂物質と光鋭感剤とを含む光重合性エポキシ組成物は長らく望まれてきたが、従来提唱されてきたものは一つ以上の欠点をもっている。例えば米国特許第 3,074,869 号に於ては、光鋭感剤としてニトロソアミンを含む光鋭感性エポ

種の方法はいくつかの理由のために不満足なものである。例えば、得られる安定度の増加は日で以て数えられる程度のものである。また、安定剤の添加は非反応性物質で以て組成物を汚染し、この物質が生成物を軟化させ、また光硬化速度を低下させる。例えば米国特許第 3,711,390 号；第 3,711,931 号；第 3,816,278 号；第 3,816,280 号；第 3,816,281 号；第 3,817,850 号；及び第 3,817,845 号を参照されたい。

米国特許第 3,450,613 号に於ては、エポキシ樹脂プレポリマとエチレン性不飽和有機酸との反応生成物、光鋭感剤、及び、任意的に、多官能酸または塩基、から成るもう一つの光重合性エポキシ組成物が記載されている。この組成物は紫外線に対して露出すると、この反応生成物のエチレン性不飽和部分の光で誘起される重合のためにゲル化する。この組成物の硬化完了は加熱によつて行なわれ、組成物のエポキシ樹脂部分の反応をおこさせる。このような組成物は完全重合を行なわ

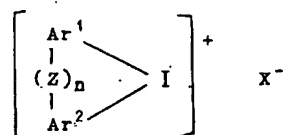
せるための光と熱の両方を必要とするために用途が限定される。この組成物はさらに酸素に敏感であり、熱安定性が低い。

本発明は、紫外線スペクトル領域及び可視スペクトル領域例えば約300乃至700ミリミクロンの波長にわたって敏感であり、かつ、この波長領域内の輻射に対して比較的短時間露出することにより、あるいは電子線照射への露出により光硬化される、カチオン重合性物質及び光開始剤から成る新規の光重合性組成物を提供するものである。本発明はまた新規の錯塩光開始剤を提供する。

本発明によれば、化学線輻射あるいは電子線に対する露出によつて容易に光硬化される光重合性組成物が提供されるが、この組成物はカチオン重合性である有機物質と光開始剤としてのある種の光鋭感性芳香族ヨードニウム錯塩、並びに、任意的に、該光開始剤に対する鋭感剤、を含むものである。本発明の光重合性組成物は紫外及び可視の領域にわたって敏感であり、熱を使用することなくして所望の性質をもつポリマーへ容易に光硬

化する。例えば、エポキシ組成物は硬化して固有のすぐれた強靱さ；磨耗抵抗性；金属、ガラス、プラスチック、木及び他の表面への接着性；及び化学的侵蝕に対する抵抗性；をもつポリマーとなる。本発明の組成物は極めて良好な保存寿命及び熱安定性をもつ安定な組成物である。従つて、この組成物は高温条件下で使用できる。オキセタン、ビニルエーテル類あるいはラクトン類とエポキシ含有物質との混合物は、任意の特定用途に適合させるために必要ならば変えることのできる極めて好ましい性質をもつ光重合性組成物をつくる。

本発明の組成物の中に使用するのに適当した芳香族ヨードニウム錯塩光開始剤は式



によつて定義することができ、式中、 Ar^1 及び Ar^2 は炭素原子数4乃至20個の同種または異種

の芳香族基であり、フェニル、チエニル、フラニル、及びピラゾリル基から成る群から選ばれ；Z

は酸素原子；硫黄原子； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{C}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ；

Rが水素、低級アルキルまたはアシル（アセチル、

ベンゾイル、などのような）である $\text{R}-\text{N}$ ；炭素

-炭素結合；あるいは R_1 及び R_2 が水素、炭素原子数1乃至4個のアルキル基、及び炭素原子数2乃至4個のアルケニル基から成る群から選ばれ

る $\text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2$ ；から成る群から選ばれ；nはゼロ

または1であり； X^- はテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアーセネート、ヘキサクロロアンチモネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから成る群から選ばれるハロゲン含有錯アニオンである。

芳香族ヨードニウムカチオンは安定であり周知であり当業に於て認められている。例えば米国特許第3,565,906号、第3,712,920号、

第3,759,989号、及び第3,763,187号；

F. Beringerらのジアリールヨードニウム塩X, J. Am. Chem. Soc. 81, 342-51 (1959)

及びF. Beringerらのジアリールヨードニウム塩XXIII, J. Chem. Soc. 1964, 442-51；

F. Beringerらの'Iodonium Salts Containing Heterocyclic Iodine', J. Org. Chem. 30, 1141-8 (1965)；を参照されたい。

代表的な Ar^1 及び Ar^2 基はフェニル、チエニル、フラニル、及びピラゾリル基から選ばれる炭素原子数4乃至20個の芳香族基である。これらの芳香族基は任意的に1個または1個以上の縮合ベンゼン環（例えばナフチルなど；ベンゾチエニル、ジベンゾチエニル；ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル；など）をもっている。このような芳香族基はまた必要ならば1個または1個以上の次の基によつて置換されてもよい；すなわち、ハロゲン、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシル、アニリノ基またはN-アルキルアニリノ基、エステル基（例えばメトキシカルボニル及びエトキシカルボニル

のようなアルコオキシカルボキシル、フェノキシカルボニル)、スルホエステル基(例えば、メトキシスルホニル及びプロトキシスルホニルのようなアルコオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、など)、アミド基(例えば、アセトアミド、ブチルアミド、エチルスルホンアミド、など)、カルバミル基(例えば、カルバミル、N-アルキルカルバミル、N-フェニルカルバミル、など)、スルファミル基(例えば、スルファミル、N-アルキルスルファミル、N,N-ジアルキルスルファミル、N-フェニルスルファミル、など)、アルコオキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、プロトキシ、など)、アリール基(例えば、フェニル)、アルキル基(例えば、メチル、エチル、ブチル、など)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、など)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基)、パーフルオロアルキル基(例えば、トリフロロメチル、パーフルオロエチル、など)及び、パーフルオロ

アルキルスルホニル基(例えば、トリフルオロメチルスルホニル、パーフルオロブチルスルホニル、など)である。

芳香族ヨードニウム錯塩光開始剤の適当な例は次のものを含む：

ジフェニルヨードニウム テトラフルオロボレート

ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート

フェニル-4-メチルフェニルヨードニウム テトラフルオロボレート

ジ(4-ヘプチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート

ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(ナフチル)ヨードニウム テトラフルオロボレート

ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨード

ニウム テトラフルオロボレート

ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアセネート

ジ(4-フェノキシフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート

フェニル-2-チエニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

3, 5-ジメチルピラゾリル-4-フェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジフェニルヨードニウム ヘキサクロロアンチモネート

ジフェニルヨードニウム ヘキサクロロアンチモネート

2, 2'-ジフェニルヨードニウム テトラフルオロボレート

ジ(2, 4-ジクロロフェニル)ヨードニウム

ヘキサフルオロホスフェート

ジ(4-プロモフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(3-カルボキシフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(3-メトキシカルボニルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(3-メトキシスルホニルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(4-アセトアミドフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジ(2-ベンゾチエニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート

本発明の組成物中に使用するのに適した芳香族ヨードニウム錯塩の中で、好ましい塩はジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートのようなジアリールヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートである。これらの塩は、一般的に他

の錯イオン芳香族ヨードニウム塩より熱的に安定であり、反応をより促進し、かつ不活性有機溶剤中でよりよく溶解するが故に好ましい。

芳香族ヨードニウム錯塩は Beringer らの J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959) の教示するところに従つて、対応する芳香族ヨードニウム単純塩（例えばジフエニルヨードニウム パイサルフェートのような）の複分解によつてつくられてよい。かくして例えば、錯塩ジフエニルヨードニウム テトラフルオロボレートは過フルオロボレート 29.2 g (150 ミリモル)、硼酸 2 g 及び燐酸 0.5 g を約 30 ml の水の中に含む水溶液を 60°C でジフエニルヨードニウムクロライド 44 g (139 ミリモル) の溶液へ添加することによつてつくられる。沈殿するハロゲン化銀は分別され、母液は濃縮してジフエニルヨードニウム フルオロボレートを生成せしめ、これは再結晶によつて精製されてよい。

芳香族ヨードニウム単純塩は上記 Beringer らに従つて、(1) 硫酸中での 2 個の芳香族化合物の

ヨードイルサルフェートによるカップリング、(2) 酢酸 - 無水酢酸 - 硫酸の中での沃素酸塩による 2 個の芳香族化合物のカップリング、(3) 酸存在下でのヨードアシレートによる 2 個の芳香族化合物のカップリング、並びに (4) 酸の存在下におけるヨードソ化合物、ヨードソジアセテート、あるいはヨードオキシ化合物ともう一つの芳香族化合物との縮合、を含む各種の方法によつてつくられてもよい。ジフエニルヨードニウム パイサルフェートは方法 (3) により、例えば濃硫酸 35 ml と無水酢酸 50 ml の混合物をベンゼン 55.5 ml、無水酢酸 50 ml、及び沃素酸カリウム 53.5 g のよく撹拌された混合物へ 5°C 以下で 8 時間にわたつて添加することによつてつくられる。混合物は 0 - 5°C でさらに 4 時間、室温で 48 時間、さらに撹拌され、300 ml のジエチルエーテルで処理される。濃縮すると粗ジフエニルヨードニウム パイサルフェートが沈殿する。必要ならば再結晶によつて精製されてよい。

本発明の組成物に有用なエポキシ含有物質は開

環によつて重合可能なオキシランをもつ有機化合物は何でもよい。このような物質は、広くはエポキシサイドと呼ばれるが、モノマー性エポキシ化合物及び重合性型のエポキシサイドを含み、脂肪族系、脂環系、芳香族系あるいは複素環系であることができる。これらの物質は一般には分子あたり少くとも 1 個の重合可能エポキシ基（好ましくは分子あたり 2 個または 2 個以上のエポキシ基）をもち、ポリマー型に於ては多数の懸垂エポキシ基が存在する（例えば、グリシジルメタアクリレート ポリマーは平均分子量あたりに数千個の懸垂エポキシ基をもち得る）。

これらのエポキシ含有物質は低分子量モノマー状物質から高分子量ポリマーの範囲で変動することができ、その主骨格及び置換基の性質に於て大いに変わり得る。例えば、主骨格は如何なる型のものでもよく、その上の置換基はオキシラン環と反応性である活性水素原子をもたない如何なる基でもあり得る。許容される置換基の例は、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキ

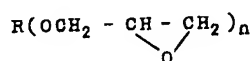
サン基、ニトロ基、アミド基、ニトリル基、ホスフェート基、などを含む。エポキシ含有物質の分子量は 50 乃至約 100,000 または以上に変り得る。各種エポキシ含有物質の混合物はまた本発明組成物中で用いることができる。

この種のエポキシ含有物質は周知であり、エピクロルヒドリン類例えばエピクロルヒドリン；アルキレンオキシサイド例えばプロピレンオキシサイド、ステレンオキシサイド；ステレンオキシサイド；アルケニルオキシサイド例えばブタジエンオキシサイド；グリシジルエステル例えばエチルグリシデート；グリシジル型エポキシ樹脂例えば、Lee 及 Neville による Mc Graw - Hill Book Co., New York による 'Handbook of Epoxy Resins' (1967) に記載されているようなビスフェノール A 及びノボラク樹脂のジグリシジルエーテル類；のようなエポキシ類を含む。

本発明に於て使用できる他の有用なエポキシ含有物質は 3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル 3,4 - エポキシシクロヘキサン - カルボキシレ

ート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサノールカルボキシレート、及びビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、によつて代表されるエポキシシクロヘキサノールカルボキシレートのような一つまたは一つ以上のシクロヘキサノールオキシサイド基を含む物質である。この性質をもつ周知の有用エポキシサイドのより詳細な表は米国特許第3,117,099号に記載されている。

本発明に特に有用なそのほかのエポキシ含有物質は式



のグリシジルエーテルモノマーを含み、式中、Rはアルキルあるいはアリールであり、nは1乃至6の整数である。例は多価フェノールを過剰のクロロヒドリンと反応させることによつて得られる多価フェノールのグリシジルエーテル(例えば

-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ユニオンカーバイド社の「ERL-4201」(R))、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート(例えば、ユニオンカーバイド社の「ERL-4289」(R))、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル(例えばユニオンカーバイド社の「ERL-0400」(R))、ポリプロピレングリコールで変性された脂肪族エポキシ(例えばユニオンカーバイド社の「ERL-4050」(R)及び「ERL-4052」(R))、ジペンテンジオキサイド(例えばユニオンカーバイド社の「ERL-4269」(R))、エポキシサイド化ポリブタジエン(例えば、PMO社の「オキシロン2001」(R))、エポキシ官能性を含むシリコン樹脂、難燃性エポキシ樹脂(例えば「DER-580」(R))、ダウケミカル社販売の臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば、チバガイヤー社の

2,2-ビス-(2,3-エポキシプロポオキシフェノール)-プロパンのジグリシジルエーテル)である。本発明の實際に於て用いることができるこの型のエポキシサイドのその他の例は米国特許第3,018,262号に記載されている。

本発明に於て使用できる市販入手可能のエポキシ含有物質が多数存在する。特に、容易に入手できるのは、プロピレンオキシサイド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシサイド、ビニルシクロヘキセンオキシサイド、グリシドール、グリシジルメタアクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、シエルケミカル社の商標名「エボン828」(R)、ダウケミカル社の「DER-331」(R)、「DER-332」(R)及び「DER-334」)、ビニルシクロヘキセンジオキサイド(例えば、ユニオンカーバイド社の「ERL-4206」(R))、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ユニオンカーバイド社の「ERL-4221」(R))、3,4

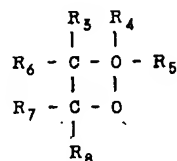
「アラルダイトRD-2」(R))、フェノールホルムアルデヒドノボラタのポリグリシジルエーテル(例えば、ダウケミカル社の「DEN-431」(R)及び「DEN-438」(R))、並びに、レゾシノールジグリシジルエーテル(例えばコッパースケミカル社の「コボキサイト」(R))、である。

さらに他のエポキシ含有物質は、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタアクリレートのようなグリシドールのアクリル酸エステル類と一つまたは一つ以上の共重合可能ビニル化合物とのコポリマー類である。この種のコポリマーの例は1:1スチレン-グリシジルメタアクリレート、1:1メチルメタアクリレート-グリシジルアクリレート及び62.5:24:13.5メチルメタアクリレート-エチルアクリレート-グリシジルメタアクリレートである。

さらに他のエポキシ含有物質は、有機ポリイソシアネートをトリオールまたはトリオールとジオールとの混合物と反応させてイソシアネート端末のポリウレタンプレポリマーを形成させ、そして

このプレポリマーをヒドロキシ脂肪族エポキシイド化合物と反応させることによつて得られるポリウレタンポリエポキシイドである。本発明の実際に於て使用できるこの型のエポキシ含有物質のその他の例は米国特許第3,445,436号に記載されている。

本発明に従つてカチオン重合できる他の有機物質はオキセタン、アルキルビニルエーテル、ラクトン、その他のような周知の種類のカチオン重合性物質を含む。有用なオキセタンは式



によつて表わされるものを含み、式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は水素、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、アリール、あるいはアシルオキシから成る群から選ばれ、ハロゲン置換基は好ましくはクロロ、フロロ、

有機物質と芳香族ヨードニウム錯塩に応じて使用できる。この光重合性組成物は一成分現場硬化組成物として使用できる。

必要ならば、この光重合性組成物の中に、容積で約50容量%あるいはそれ以上に至る各種の慣習的の非塩基性充填剤（例えば、シリカ、タルク、ガラス泡、粘度、アルミニウムのような粉末金属、酸化亜鉛、など）、粘度調節剤、可塑剤、アンハイドライド、ゴム、粘稠化剤、顔料、などを含めてもよい。

この光重合性組成物は、そのすぐれた磨耗抵抗性；金属、プラスチック、ゴム、ガラス、紙、木、セラミックスのような硬質で靱性のありかつ可撓性の基体に対するすぐれた接着性；大抵の溶剤と化学薬剤に対するすぐれた抵抗性；並びに高分解像を形成する能力；のために、グラフィック業界の各種の応用に特に適している。このような用途のなかには、化学的加工用の酸-及びアルカリ-レジスト像、グラビア像、オフセット版、ステンシル製作、印刷回路用マイクロ像、情報貯蔵

プロモ及びヨードである。有用なアルキルビニルエーテルは式 $(H_2C=CH-O)_n-R$ によつて表わされるもので、式中、 n は1乃至4の整数であり、 R はアルキル、アラルキル、あるいは他の有機物質であり（重合状でも単純低分子量基でもよい）、トリフェニルアミンより塩基性である塩基基（第一級または第二級アミノ基のような）を含んでいない。

本発明の有用な光重合性組成物はまたカチオン重合可能な2個または2個以上の有機物と芳香族ヨードニウム錯塩光開始剤とを組合せた混合物を含む。例えば、光重合性エポキシ組成物の中にオキセタン、アルキルビニルエーテルあるいはラクトンを含ませるかあるいはその逆によつて、該組成物の粘度、塗装性、あるいは最終的硬化後の性質を調節することが望ましいかも知れない。

本発明の光重合性組成物は接着剤、コーキング剤、及びシーリング剤、注型用及び成型用の調合物、ポッティング用及びさや形成用の調合物、含浸用及び塗装用調合物、などとして、特定の用いられ

用マイクロ像、紙、ガラス及び金属の表面の装飾、及び光硬化塗装の製作がある。組成物はまたガラス布などのような基体に含まれて、硬化性液状組成物を使用することが不便である多くの製造工程及び修理工程に於て有用な保存に安定な（shelf-stable）製品を得てもよい。

本発明の組成物の光重合は紫外及び可視のスペクトル領域の中の波長で化学線輻射を放出する何らかの放射源へ露出する際におこる。適当な放射源は水銀ランプ、キセノンランプ、炭素弧光ランプ及びタングステン線ランプ、太陽光などを含む。露出は用いられる量と特定のエポキシ物質及び芳香族ヨードニウム錯塩に応じて、かつ、放射源とそれからの距離並びに硬化されるべき塗装の厚さに応じて、約1秒以下から10分あるいはそれ以上の範囲であつてよい。組成物はまた電子線照射に対する露出によつて重合されてもよい。一般的にいえば、必要線量は1メガラッド以下乃至100メガラッドまたはそれ以上である。電子線硬化を用いる際の主要利点の一つは、顔料を多く含む組

成物が化学線輻射に対する単なる露出よりはより早い速度で有効に硬化できることである。

理論によつて束縛されることを望むものではないが、光重合は芳香族ヨードニウム錯塩の光誘導劣化のためにおこつてルイス酸を生成するものと思われ、これが有機物質の重合の触媒作用をする。硬化は引き金反応であり、すなわち、芳香族ヨードニウム錯塩の劣化が輻射源に対する露出によつて一旦開始されると、硬化反応が進行し、輻射源がとり去られた後も持続する。輻射源への露出中及び露出後に熱的エネルギーを使用すると硬化反応を大いに促進する。

本発明の光重合性組成物に有用な芳香族ヨードニウム錯塩は紫外線中に於てのみそれ自体光感光性である。しかし、米国特許第3,729,313号に記載のような既知の光分解性有機ハロゲン化合物に対する鋭感剤によつて近紫外及び可視のスペクトル範囲に対して鋭感化される。例示的鋭感剤は次の範疇に於て見出される：芳香族アミン、アミノケトン、及び着色芳香族多環炭化水素。塩基

重合されるべき液状有機物質は重合されるべき別の液状または固体状の有機物質に対する溶剤として用いられてよい。しかし、溶剤は一般には塗装目的用に組成物に対して適当な粘度を付与するのに助けとなるときにのみ用いられる。無溶剤組成物は芳香族ヨードニウム錯塩と鋭感剤を有機物質中におだやかな加熱を用いるかまたは加熱なしで単純に溶解させるることによつてつくることができる。

本発明を説明するのに役立つ以下の実施例に於て、特記しないかぎり部はすべて重量により、パーセンテージはすべて重量による。

実施例 1 - 6

個々の実施例に於て、第 I 表に示される各種量のジフエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート（記号 $\phi_2\text{IPF}_6$ ）が「DER-331」(R)（約 190 のエポキシ当量をもつダウケミカル社から入手できるビスフエノール A のジグリシジルエーテル）の 5 部へ添加され、約 50°C でよく混合された。各部は次に 2 ミル（0.005 cm）のポ

性アミノ化合物の使用は、この種の化合物が光開始剤によつて発生せしめられたルイス酸と反応することによつて有機物質の重合をゆるやかにさせる傾向があるので回避される。

本発明の組成物に於て用いられてよい芳香族ヨードニウム錯塩の量は有機物質 100 部あたり約 0.5 乃至 30 部であり、好ましくは有機物質 100 部あたり約 1 乃至 7 部である。組成物を可視領域内輻射に対して鋭感化するために鋭感剤が用いられる組成物に対しては、芳香族ヨードニウム錯塩 1 部あたり重量で約 0.01 乃至 1.0 部好ましくは約 0.1 乃至 1.0 部の鋭感剤が用いられてよい。

本発明の光重合性組成物は芳香族ヨードニウム錯塩と、使用する場合には鋭感剤と、有機物質とを「安全光」条件の下で単に混合することによつてつくられる。適当な不活性溶剤はこの混合を行うときに必要ならば用いられてもよい。適当な溶剤の例はアセトン、アセトニトリル、メタノール、であり、有機物質と芳香族ヨードニウム錯塩または鋭感剤とあまり反応しないすべての溶剤を含む。

リエステルフィルムの上へ 2.3 ミル（0.006 cm）の厚さで針金塗装された。この塗装の試料は次に 275 ワットのゼネラルエレクトリック RB (R) サンランプへ 5 インチ（12.7 cm）の距離で露出された。塗装表面が非粘着性となるのに必要な時間は第 I 表に列記されている。

第 I 表

実施例	1	2	3	4	5	6
$\phi_2\text{IPF}_6$ (部)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
非粘着性 (秒)	120	90	80	60	25	25

第 I 表を観察することにより、このエポキシ組成物が非粘着性となるに要する時間はジアリールヨードニウム錯塩濃度が 1 部のときの 120 秒から塩 5 部のときの 25 秒へ減少することがわかる。塩濃度 6 部への増加は粘着時間をさらに減らすことがない。何故ならば、6 部に於て「DER-331」(R) の中の塩の溶解度が過大となるからである。

実施例 7 - 16

個々の実施例に於て、コーティングは実施例 1-6 と同じく、第 II 表に示される各種のエポキシ物質と各種の量の各種の芳香族ヨードニウム錯塩を含む光重合性組成物からつくられ、このコーティングは次に 5 インチ (12.7 cm) でゼネラルエレクトリックのサンランプへ露出されるかあるいは 7 インチ (17.8 cm) でゼネラルエレクトリックの「H3T7」(R) へ露出された。コーティングの表面が非粘着性となるのに要する時間はまた第 II 表に報告されている。

第 II 表

実施例	エポキシ物質	ヨードニウム錯塩		露出装置	非粘着硬化 (秒)
		錯塩	重量部		
7	* DER-334	$\phi_2\text{IPP}_6$ (a)	6	サンランプ	25
8	* DER-334	$\phi_2\text{IBP}_4$ (b)	6	H3T7(R)	60
9	* DER-334	$\phi_2\text{IBP}_4$	4	H3T7(R)	90
10	* DER-334	$\phi_2\text{IPP}_6$	2	H3T7(R)	60
11	* ERL-4221	$\phi_2\text{IPP}_6$	4	H3T7(R)	90
12	* ERL-4221	$\phi_2\text{IBP}_4$	4	H3T7(R)	180
13	フェニルグリニジ ル-エーテル	$\phi_2\text{IPP}_6$	4	H3T7(R)	180
14	* エポキシ-828	$\phi_2\text{ISbP}_6$ (c)	2	H3T7(R)	60
15	* DER-331	$(\text{CH}_3-\phi)_2\text{IPP}_6$ (d)	6	サンランプ	40
16	* エポキシ-828	$\phi_2\text{ISbP}_6$	5	サンランプ	10

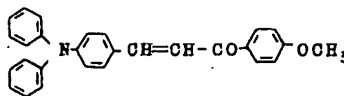
* 商標名

- (a) ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスファエート
 (b) ジフェニルヨードニウム テトラフルオロボレート
 (c) ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート
 (d) ジトリルヨードニウム ヘキサフルオロホスファエート

実施例 17 - 23

光重合性組成物は実施例 1 - 6 に記載と同じく、
第Ⅲ表に示されるエポキシ含有物質、芳香族ヨードニウム錯塩、及び鋭感用染料（錯塩の重量を基準とする重量％）を用いてつくられた。各組成物のコーティングが非粘着となるのに必要な時間は第Ⅲ表に示される。

第 Ⅲ 表

実施例	エポキシ物質	錯 塩	部	（錯塩重量基準の重量％）	露出装置	非粘着硬化（秒）
17	* DER-331 ^a	$(\text{CH}_3-\phi)_2\text{IPF}_6$	(6)	2-エチル-9,10-ジ-メトキシアンスラセン	(10) サンランプ	10
18	* DER-331 ^a	$(\text{CH}_3-\phi)_2\text{IPF}_6$	(6)	トリフェニルアミン	(10) サンランプ	30
19	* DER-331 ^a	$\phi_2\text{IPF}_6$	(5)		(10) サンランプ	10
20	* DER-331 ^a	$\phi_2\text{IPF}_6$	(5)	5,10-ジエトキシ-16-17-ジメトキシピオランスレン	(10) H3T7(R)	10
21	* DER-331 ^a	$\phi_2\text{IPF}_6$	(5)	ペリレン	(10) H3T7(R)	10
22	* エボン 826 ^b	$\phi_2\text{ISbF}_6$	(5)	2-エチル-9,10-ジ-メトキシアンスラセン	(9) サンランプ	5
23	* エボン 826 ^b	$\phi_2\text{ISbF}_6$	(5)	実施例 19 の場合と同じ	(8) サンランプ	8

(a) 約 190 のエポキシ当量をもつビスフェノール A のグリシジルエーテル

(b) 約 185 のエポキシ当量をもつビスフェノール A の低粘度グリシジルエーテル

* 商 標 名

実施例 2 4

20gの「DER-331」(R)、1.0gのジフエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート、及び0.1gの2-エチル-9,10-ジメトキシアンスラセンの溶液が2ミル(0.005cm)の厚さのポリエステルフィルムの上に30.0ミル(0.076cm)の厚さで被覆された。この被覆フィルムをゼネラルエレクトリックのサンランプから5インチ(12.7cm)で5分間露出した後、かたい硬化試料が得られ、コーティングがこのフィルムへかたく結合されている。この硬化試料は完全に透明であり、泡は全く含まれていない。このコーティングの露出されない部分はアセトンで洗い去られて鋭く明瞭に規定された像の領域が残留した。

実施例 2 5

アセトン中の1:1スチレン-グリシジルメタアクリレートコポリマーの5%溶液5g、ジフエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート0.01g、及び2-エチル-9,10-ジメト

ジフエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート	2
2-エチル-9,10-ジメトキシアンスラセン	0.1

「DER-334」(R)とフェニルグリシジルエーテルはゆるやかに加熱しながら混合され、その間、ジフエニルヨードニウム錯塩と鋭感剤が攪拌しながらそれへ添加される。

この光重合性溶液は魚釣り棒ガイドのナイロン巻糸(nylon thread windings)の上にコーティングされる。糸は予め約50℃へ加熱され、かくして溶液はブラシで糸の上に施用される時にその中に迅速に飽和するようになる。含浸された巻糸は次に275ワットのサンランプへ約7.5cmの距離で約2分間露出され、魚釣り棒は露出中はゆっくりと回転される。記載の方法で露出後、糸へ重合性溶液の二回目の施用がなされ、次にこのコーティングを硬化するためにサンランプへ露出される。光沢の大きい耐久性のあるワニス塗り巻糸が得られる。

キシアンスラセンを含む溶液がつけられた。この溶液は2ミル(0.005cm)の厚さのポリエステルフィルムの上に2.3ミル(0.006cm)の湿潤厚さでコーティングされ、風乾された。試料はゼネラルエレクトリックのH3T7(R)ランプへ7インチの距離に於て r_2 フォトグラフィックステップタブレット(photographic step tablet)を通して3分間露出され、非露出領域を除くためにアセトン中に浸された。7ステップの重合化物質が残留した。

実施例 2 6

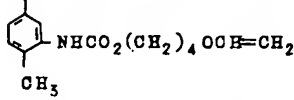
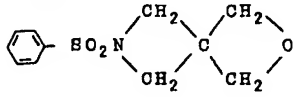
本文に記載された組成物の利用のもう一つの例として光重合性ワニスがつくられ、これは魚釣り棒の巻き線(fishing rod windings)をコーティングするのに有用である。組成物は次の成分で以てつくられる：

	部
「DER-334」(ビスフェノールAのグリシジルエーテル)	100
フェニルグリシジルエーテル	10

魚釣り棒上の巻き糸をコーティングするこの方法は溶剤を基体とするラッカー及びワニスを用いられる慣用法よりずっと早くかつ簡単である。

実施例 2 7 - 3 3

各種の有機物質(3gの量の)が別々に、塩化メチレン1-2gの中にジフエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート(0.15g)と2-エチル-9,10-ジメトキシアンスラセン(0.02g)を含む別々の溶液へ添加された。生成溶液は、別々の瓶の中で、ゼネラルエレクトリックのサンランプ(275ワット)へ5インチの距離に於て各露出された。次の結果が得られた：

実施例 番号	有機物質	露出 時間	結 果
27	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}=\text{CH}_2$	15 秒	ゲル化*
28	ジエチレングリコール-ジビニルエーテル	5 秒	激しい発熱重合
29	クロロエチルビニルエーテル	30 秒	ゲル化*
30	$\text{NHCO}_2(\text{CH}_2)_4\text{OCH}=\text{CH}_2$ 	60 秒	形成されたポリマーの不溶性の皮
31		90 秒	固形ポリマー形成
32	γ-バレロラクトン	120 秒	ポリマー形成
33	カプロラクトン	120 秒	ポリマー形成

* 放置すると、固形ポリマーが24時間以内に形成された。

実施例 34 - 35

示された重量部で次の成分を含む二つの溶液が

つくられた：

成 分	実施例 34	実施例 35
エポキシ樹脂('DER-331'(R))	5.0	5.0
アセトン	2.0	2.0
ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート	—	0.25

二つの溶液はφ10の針金を用いてポリエステルフィルム of 別々の試料の上にコーティングされ、次いで乾燥されて0.7ミル(17ミクロン)の厚さの粘着性コーティングが残留する。各試料は100キロボルトで2.5ミリアンペアの電子線装置へ0.75インチの距離で露出された。10メガラッドの線量で実施例34に於て何ら顕著な影響をおこさなかつたが、実施例35の組成物を非粘着状態へ硬化させるのに3メガラッドで十分であつた。

代理人 浅 村 皓
外 3 名

6. 添付書類の目録

(1) 願 書 本	1通	(4) 委任状及其の訳文	各1通
(2) 明 細 書	1通	(4) 優先権証明書及其の訳文	2通の内1通追て補充致します
(3) 特 許 願 書	1通	(4) 特 許 願 書	1通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (7204) 弁 理 士 浅 村 肇
居 所 同 所
氏 名 (6926) 弁 理 士 寺 崎 孝 一
居 所 同 所
氏 名 (6772) 弁 理 士 西 立 人

